

DERWENT- 1992-418207

ACC-NO:

DERWENT- 200132

WEEK:

*COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD*

TITLE: Electrochemical unit e.g. for electrolysing water has composite membrane of ion exchange resin-liq. permeable fibre between electrodes

INVENTOR: NAGAI M; NISHI A ; OHIRA K ; SAKANISHI A ; TAJIMA H

PATENT-ASSIGNEE: MITSUBISHI HEAVY IND CO LTD[MITO]

PRIORITY-DATA: 1991JP-076208 (April 9, 1991)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
--------	----------	----------

JP 04311587 A	November 4, 1992	JA
---------------	------------------	----

JP 3169975 B2	May 28, 2001	JA
---------------	--------------	----

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
--------	-----------------	---------	-----------

JP 04311587 A	N/A	1991JP-076208	April 9, 1991
---------------	-----	---------------	---------------

JP 3169975 B2	Previous Publ	1991JP-076208	April 9, 1991
---------------	---------------	---------------	---------------

INT-CL-  
CURRENT:

TYPE	IPC	DATE
CIPP	<u>C25</u> <u>B</u> <u>13/08</u>	20060101
CIPS	<u>C25</u> <u>B</u> <u>1/04</u>	20060101
CIPS	<u>C25</u> <u>B</u> <u>11/03</u>	20060101
CIPS	<u>H01</u> <u>M</u> <u>8/02</u>	20060101
CIPS	<u>H01</u> <u>M</u> <u>8/10</u>	20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 04311587 A

BASIC-ABSTRACT:

The electrochemical unit comprises two electrodes facing each other; and a composite membrane of ion-exchange resin/liq. permeable fibre between these electrodes. The liq. permeable fibre is pref. hollow fibre. At least one side of the composite membrane of ion-exchange resin/liq. permeable fibre is pref. integrated with an electrode layer side of composite electrode comprising electrode layer and phase sepn. layer.

USE/ADVANTAGE - A three phase interface is formed between the electrode layer, reactant and reaction prod. Gas and liq. are sepd. as the supply/discharge of gas is at the rear side of electrode, allowing the adjustment of liq. flow rate and high efficiency. The unit is compact.

CHOSEN- Dwg.2/8

DRAWING:

TITLE- ELECTROCHEMICAL UNIT ELECTROLYTIC WATER COMPOSITE MEMBRANE  
TERMS: ION EXCHANGE RESIN LIQUID PERMEABLE FIBRE ELECTRODE

DERWENT-CLASS: E36 J03 X16 X25

CPI-CODES: E11-N; E31-A01; E31-D01; J03-B02;

EPI-CODES: X16-C; X25-R01A;

CHEMICAL- Chemical Indexing M3 \*01\* Fragmentation Code C101 C108  
CODES: C550 C810 M411 M720 M740 N120 R013 Specific Compounds  
R01532 R01779 Registry Numbers 217 97153

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: ; 1532P ; 1779P

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 1992-185531

Non-CPI Secondary Accession Numbers: 1992-318881

特開平4-311587

(43) 公開日 平成4年(1992)11月4日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 5 B 13/08	3 0 1	8414-4K		
H 0 1 M 8/02	E	9062-4K		
8/10		9062-4K		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 9 頁)

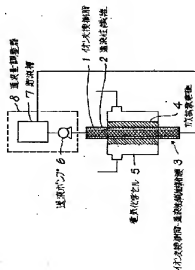
(21) 出願番号	特願平3-76208	(71) 出願人	000006208 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号
(22) 出願日	平成3年(1991)4月9日	(72) 発明者	田島 英彦 長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式会社長崎研究所内
		(72) 発明者	永井 正彦 長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式会社長崎研究所内
		(72) 発明者	坂西 彰博 長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式会社長崎研究所内
		(74) 代理人	弁理士 坂間 暁 (外2名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イオン交換樹脂膜を用いる電気化学装置

## (57) 【要約】

【目的】 液体の反応物と気体の生成物、あるいは気体の反応物と液体の生成物を反応過程で分離可能とし、装置のコンパクト化、軽量化を可能とする。

【構成】 電極4間にイオン交換樹脂膜一通液性繊維複合膜3を設け、液体の供給排出は同複合膜3に対して行い、気体の供給排出は電極4の背面より行うことにより、気体と液体が分離されるため、流量調整が可能となり、高効率でコンパクトな装置を実現する。また、上記通液性繊維2を中空繊維として確保できる通液量を増大し、更に、電極4を膜電極結合体として電気化学反応面における反応物と生成物の分離をより確実することにより、上記性能の一層の向上を可能とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解質としてイオン交換樹脂膜を用いる電気化学装置において、対向する2枚の電極、および同電極間に配設されイオン交換樹脂と通液性繊維との複合体からなるイオン交換樹脂-通液性繊維複合膜を備えたことを特徴とするイオン交換樹脂膜を用いる電気化学装置。

【請求項2】 請求項1の電気化学装置において、イオン交換樹脂と複合する通液性繊維として中空繊維を用いたことを特徴とするイオン交換樹脂膜を用いる電気化学装置。

【請求項3】 請求項1又は請求項2の電気化学装置において、イオン交換樹脂-通液性繊維複合膜の片面あるいは両面に電極層および相分離層からなる複合電極の電極層側を一体に接合した膜電極接合体を用いたことを特徴とするイオン交換樹脂膜を用いる電気化学装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電解質としてイオン交換樹脂膜を用いる電気化学装置に係るものであり、特に、目的とする電気化学反応において、電極層、反応物および生成物による三相界面が形成されるイオン交換樹脂膜を用いる電気化学装置に関する。

【0002】

【従来の技術】電解質としてイオン交換樹脂膜を用いる電気化学装置は、従来の電解液と電極を浸漬した電気化学セルを使用する電気化学装置に比べ、電極間隔を狭くすることができ、電極間にガス気泡が入らないといった利点を有し、高効率・コンパクトな電気化学装置として、水電解装置、塩酸電解装置、ナトリウム発生装置、水素酸素燃料電池、酸素分解装置などとして使用されていた。

【0003】また、近年においては、イオン交換樹脂膜を用いた電気化学装置の上記利点に着目し、装置体積や重量が限られる学習ステーションなどで使用する水素酸素製造装置として、イオン交換樹脂膜を用いる水電解装置が検討されている。

【0004】ところで、イオン交換樹脂膜を利用した電気化学反応では、しばしば目的とする電気化学反応において電極層、反応物および生成物が三相界面を形成する。例えば、オレフィンの還元反応のように親水相・疎水相・固相の三相界面を形成するものや、水素酸素燃料電池反応や水電解反応のように気相・液相・固相の三相界面を形成するものなどがあり、従来のイオン交換樹脂膜を用いる電気化学装置においては、主に気相・液相・固相の三相界面を形成する電気化学反応が用いられていた。

【0005】例えば、水素酸素燃料電池は気体を供給して液体を生成する電気化学装置であり、図5はその電気化学セルにおける反応プロセスを例示したものである。

陽極背面3より外部負荷38が接続された陽極側ガス拡散電極31を介して供給された水素ガスは陽極面34で配位水を作った水素イオン水合物となり、膜厚1mm以下のイオン交換樹脂膜37中を陰極面36へ移動した水素イオン水合物は、陰極面35より外部負荷38が接続された陰極側ガス拡散電極32を経て供給された酸素ガスとの反応により、水を生成する。この反応プロセスにおいては、陽極面34ではイオン交換樹脂膜37の乾燥防止、陰極面36では生成水除去が必要であり、図6の水素酸素燃料電池構成例に示すごとく、水素ガス加湿器40、水素ガス供給用コンプレッサー41、酸素ガス乾燥器42および酸素ガス供給用コンプレッサー43が用いられていた。

【0006】一方、液体を供給して気体を取り出す電気化学装置としては、例えば水電解装置が知られている。図7は電気化学セルにおける反応プロセスを例示したものであり、直流電源58が接続された陽極側ガス拡散電極51の陽極面53より陽極面54に供給された水は水素イオン水合物と酸素ガスとに解離し、また、イオン交換樹脂膜57中を直流電源58が接続された陰極側ガス拡散電極52の陰極面56へ移動した水素イオン水合物は水素ガスとなり、陰極面55へ放出される。この反応プロセスにおいては、水素ガスと酸素ガスがいずれも水電解セル50内で供給水と混合するため、図8の水電解装置構成例に示すごとく、直流電源58が接続された水電解セル50より取り出した気液混合物を気液分離器60、61に導入して気液の分離を行ない、水は送液ポンプ64、65がそれぞれ分離された貯液槽62、63内に排出していた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従来のイオン交換樹脂膜を用いる電気化学装置において、三相界面を形成する電気化学反応を生じせしめる場合には、電気化学セル内で反応物および生成物の二相が混合することに伴う課題があった。

【0008】例えば、気体を供給して液体を生成する水素酸素燃料電池の場合、生成した水を電気化学反応量に応じて適切に除去するには調湿制御では不十分であり、出力向上や安定性向上が難しく、また、電気化学セル本体に比べてガス供給部がかさばるため、装置のコンパクト性も損なわれていた。

【0009】また、水電解装置においては、ガス回収に用いる気液分離器の電気化学装置に占める体積および重量の割合は大きく、電気化学装置のコンパクト化、軽量化が困難であった。さらに、微小重力空間において使用される水電解装置においては、重力を利用した従来の気液分離器は適用不可能であり、気液分離器不要の装置構成が不可欠である。

【0010】本発明は上記の課題を解決しようとするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】(1)本発明は、電解質としてイオン交換樹脂を用いる電気化学装置において、対向する2枚の電極、および同電極間に配設されイオン交換樹脂と通液性繊維との複合体からなるイオン交換樹脂-通液性繊維複合膜を備えたことを特徴としている。

(2)本発明は、発明(1)の電気化学装置において、イオン交換樹脂と複合する通液性繊維として中空繊維を用いたことを特徴とする。(3)本発明は、発明(1)又は発明(2)の電気化学装置において、イオン交換樹脂-通液性繊維複合膜の片面あるいは両面に電極層および相分離層からなる複合電極の電極層側を一体に接合した膜電極接合体を用いたことを特徴としている。

【0012】

【作用】上記発明(1)において、気体の供給及び排出は対向する2枚の電極の背面から行われ、液体の供給及び排出はイオン交換樹脂-通液性繊維複合膜に対して行われる。

【0013】上記により、従来の電極の背面でいずれも供給排出されていた気体と液体が分離されるため、通液調整が可能となり、装置の効率コンパクト性を向上する。

【0014】上記発明(2)においては、イオン交換樹脂-通液性繊維複合膜を形成する通液性繊維を中空繊維としたため、単位体積当たりの繊維表面積が大きくなり、確保できる通液量が多くなって、上記発明(1)の性能を更に向上する。

【0015】上記発明(3)においては、電極を電極層と相分離層からなる複合電極を上記複合膜に接合した膜電極接合体としているため、電気化学反応面における反応物と生成物の分離により確実とし、上記発明(1)又は発明(2)の性能を更に向上する。

【0016】

【実施例】本発明の第1実施例の電気化学装置を図1により説明する。図1に示す本実施例の電気化学装置は、電気化学セル5内に対向して設けられた2枚のガス拡散電極4、同電極4の間に挟まれイオン交換樹脂1とその両面に設けられた通液性繊維2により形成され両端が上記電気化学セル5外に突出したイオン交換樹脂-通液性繊維複合膜3、および同複合膜3の両端に配管により接続され送液ポンプ6と貯液槽7よりなる通液量調整器8を備えている。

【0017】上記において、電気化学セル5への気体の供給及び排出は対向する2枚のガス拡散電極4の背面から行われ、液体の供給及び排出は通液量調整器8によりイオン交換樹脂-通液性繊維複合膜3に対して行われる。

【0018】上記イオン交換樹脂-通液性繊維複合膜3に対する通液量は、通液量調整器8の圧力負荷量により調整可能であり、イオン交換樹脂-通液性繊維複合膜3

より液体を取り出す場合には減圧、また、液体をイオン交換樹脂-通液性繊維複合膜3中に戻り込む場合には加圧を行う。

【0019】上記により、気体の供給排出は電極の背面より行い、液体の供給排出はイオン交換樹脂膜-通液性繊維複合膜に対して直接行うため、通液調整が可能となり、装置の効率、コンパクト性の向上を可能とする。

【0020】なお、使用するイオン交換樹脂の種類は任意であり、目的の電気化学反応に適したイオン交換樹脂材料の選択が可能である。一方、イオン交換樹脂と複合する通液性繊維としては、アセチルセロース、ポリアクリロニトリル、ポリスルホン、多孔質セラミックス、多孔質ガラスなど、いわゆる吸水性材料として用いられる種々の材料が適用可能であるが、通液性繊維が接する液体やイオン交換樹脂に対する耐食性が必要である。例えば、電気化学装置においてしばしば用いられるイオン交換樹脂膜はDu Pont社製Nafion膜のような強酸性樹脂であり、この場合、吸水性繊維としては耐酸性材料が必要である。

【0021】本発明の第2実施例の電気化学装置を図2により説明する。図2に示す実施例の電気化学装置は水電解装置の場合であり、本実施例においても、電気化学セル5は図1に示す第1実施例と同様に同セル5内に対向する2枚のガス拡散電極4aが設けられ、その間にイオン交換樹脂-通液性繊維複合膜3aが設けられているが、同イオン交換樹脂-通液性繊維複合膜3aに用いる通液性繊維2aを中空繊維とし、上記ガス拡散電極4aを電極層及び相分離層からなる膜電極接合体としている。

【0022】上記において、電気化学セル5aに組み込むイオン交換樹脂-通液性繊維複合膜3aとしては、パーフルオロカーボン系陽イオン交換樹脂(Du Pont社製Nafion-117)とアラミド中空繊維(Du Pont社製B-9)とを以下の手順にて配設した複合体として使用した。すなわち、サンドブラスト処理を施したNafion-117(膜厚50μm)2枚の間に、膜の両端から中空繊維が1.5cm出るように長さを揃えたB-9(線径80μm)を、幅1mmに約50本の割合で配し、ホットプレスにより熱圧着して膜厚160μm程度の複合体とし、さらに、その複合体の両面には、酸化イリジウム電極層および撥水性カーボン層からなるガス拡散電極4aを接合し、水電解用膜電極接合体とした。

【0023】この膜電極接合体を電気化学セル5aに組み込み、中空繊維の下端は送液ポンプ6を介して貯液槽7に、また、上端は直接貯液槽7に接続した。なお、中空繊維の露出部は、水漏れを防ぐために完全にエポキシ樹脂9で被覆固定した。貯液槽7および電気化学セル5aには、温度調節のためのヒーター10を取り付け、さらに、貯液槽7上部には給水弁11を、下部には排水弁1

2を設けた。

【0024】電気化学セル5aのガス拡散電極4aの両外側に設けられた陰極室21および陽極室22の下部にはドレン抜き13を設け、上部にはそれぞれ水素ガスライン14、酸素ガスライン15を接続した。水素ガスライン14には、水素ガス乾燥器16、水素ガス冷却器17を介装し、同様に、酸素ガスライン15には、酸素ガス乾燥器18、酸素ガス冷却器19を介装した。また、電気化学セル5aの電圧端子に直流電源20を接続した。

【0025】本実施例において、貯液槽7よりイオン交換樹脂-通液性繊維複合膜3aへ水を供給し、温度80℃、同複合膜3aへの給水圧10atmとして水を水素ガスと酸素ガスに分解したときの電流-電圧曲線を測定したところ、図3の(1)に示す結果を得た。これを図3の(2)に示すイオン交換樹脂-通液性繊維複合膜を用いない従来のイオン交換樹脂膜を用いた水電解装置の電流-電圧曲線と比較すると、同一電流を流すために10%程度電圧を高める必要があることが判る。また、本実施例の水電解装置の体積は、従来のイオン交換樹脂膜を用いた水電解装置の体積に比べ約60%となっており、約40%の体積低減がなされた。

【0026】本実施例においては、イオン交換樹脂-通液性繊維複合膜3aに用いる通液性繊維2aを中空繊維としているため、単位体積当りの繊維表面積が非常に大きく、体積に取つたある上記複合膜3aが通液量を十分に確保し、また、ガス拡散電極4aは電極層及び相分離層からなる複合電極を上記複合膜に接合した膜電極接合体としているため、電気化学反応面における反応物及び生成物の分離をより確実とし、図1に示す第1実施例より更に性能が向上し、上記の効果をj得ている。

【0027】次に、主発明の第3実施例の電気化学装置について説明する。本実施例の電気化学装置は、水素酸素燃料電池の場合であり、図2に示す第2実施例と同様の構成であり、イオン交換樹脂-通液性繊維複合膜3aを用いて水素酸素燃料電池を形成し、該複合膜3aの両面には白金電極層および撥水性カーボン層からなるガス拡散電極4aを接合し、水素酸素燃料電池用膜電極接合体としたものである。

【0028】この膜電極接合体を電気化学セル5aに組み込み、該中空繊維の下端は送液ポンプ6を介して貯液槽7に、また、上端は直接貯液槽7に接続した。なお、中空繊維の露出部は、水漏れを防ぐため完全にエポキシ樹脂9で被覆固定した。貯液槽7および電気化学セル5aには、過熱防止のための冷却器を取り付け、さらに、貯液槽上部には給水弁11を、下部には排水弁12を設けた。

【0029】電気化学セル5aの陰極室21および陽極室22の上部には排気弁を設け、下部にはそれぞれ、酸素ガスポンプ、水素ガスポンプを調圧弁を介して接続し

た。

【0030】本実施例において、水素ガスライン14及び酸素ガスライン15よりそれぞれ水素ガスと酸素ガスを供給し、温度80℃、供給ガス圧5atm、複合膜3aからの排水圧5atmとして水素ガスと酸素ガスを結合させたときの電流-電圧曲線を測定したところ、図4の(1)に示す結果を得た。また、本実施例の水素酸素燃料電池の体積は、従来のイオン交換樹脂膜を用いた水電解装置の体積に比べ、約80%となっており、約20%の体積低減がなされた。

【0031】これを図4の(2)に示すイオン交換樹脂-通液性繊維複合膜を使用しない従来のイオン交換樹脂膜を用いた水素酸素燃料電池の電流-電圧曲線と比較すると、同一電圧で倍程度の電流密度の電流が得られ、更に、従来のものは4V以下では電流密度が急激に減少するが、本実施例においてはそのような現象は示さず、大きな電流密度の電流が得られることが判る。

【0032】以上、イオン交換樹脂-通液性繊維複合膜を用いることを特徴とする電気化学装置に関し、気相・液相・固相の三相界面を形成する電気化学装置を用いた場合を例にとり説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、イオン交換樹脂膜を利用した電気化学装置において、電極層、反応物および生成物が三相界面を形成するあらゆる電気化学反応に適用可能である。

【0033】

【発明の効果】本発明のイオン交換樹脂膜を用いる電気化学装置は、電極間にイオン交換樹脂-通液性繊維複合膜を設け、液体の供給排出は同複合膜に対して行い、気体の供給排出は電極の背面より行うことによって、気体と液体が分離されるため、過渡調整が可能となり、高効率でコンパクトな装置を実現する。また、上記通液性繊維を中空繊維として確保できる通液量を増大し、更に、電極を膜電極接合体として電気化学反応面における反応物と生成物の分離をより確実にすることによって、上記性能の一層の向上を可能とする。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施例に係る電気化学装置の説明図である。

【図2】本発明の第2実施例に係る電気化学装置の説明図である。

【図3】上記第2実施例に係る電気化学装置における電流-電圧曲線図である。

【図4】本発明の第3実施例に係る電気化学装置における電流-電圧曲線図である。

【図5】従来のイオン交換樹脂膜を用いる電気化学装置における水素酸素燃料電池の電気化学セルの説明図である。

【図6】従来のイオン交換樹脂膜を用いる電気化学装置における水素酸素燃料電池の説明図である。

【図7】従来のイオン交換樹脂膜を用いる電気化学装置

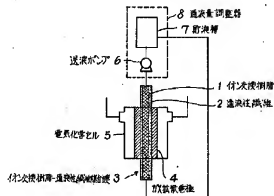
における水電解装置の電気化学セルの説明図である。

【図8】従来のイオン交換樹脂膜を用いる電気化学装置における水電解装置の説明図である。

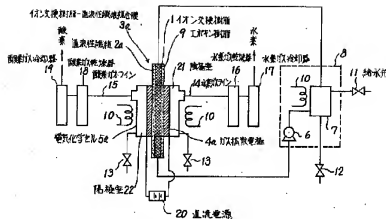
【符号の説明】

1	イオン交換樹脂	10	ヒーター
2, 2 a	通液性繊維	11	給水弁
3, 3 a	イオン交換樹脂-通液性繊維複合体	12	排水弁
4, 4 a	電極	13	排水弁
5, 5 a	電気化学セル	14	水素ガスライン
6	送液ポンプ	15	酸素ガスライン
7	貯液槽	16	水素ガス乾燥器
8	通液量調整器	17	水素ガス冷却器
9	エポキシ樹脂	18	酸素ガス乾燥器
		19	酸素ガス冷却器
		20	直流電源
		21	陰極室
		22	陽極室

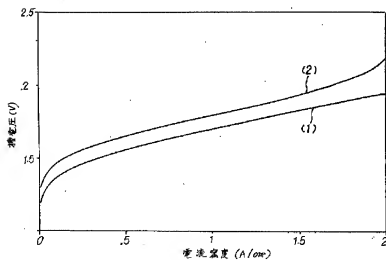
【図1】



【図2】

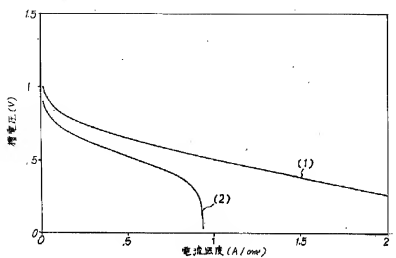


【図3】

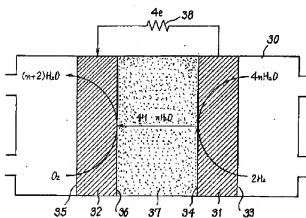




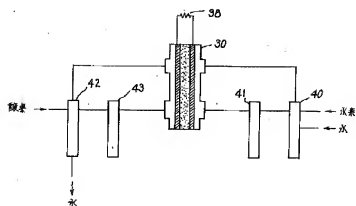
【図4】



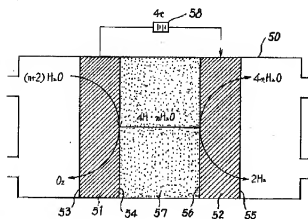
【図5】



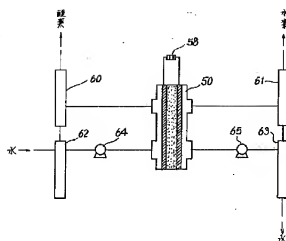
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 西 昭雄

長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式  
会社長崎研究所内

(72)発明者 大平 勝秀

長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式  
会社長崎研究所内